

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-268426

(43)Date of publication of application : 27.11.1986

(51)Int.Cl.

B29C 49/16
B29C 49/22
// B29K 67:00
B29L 8:00
B29L 22:00

(21)Application number : 80-108381

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 22.05.1985

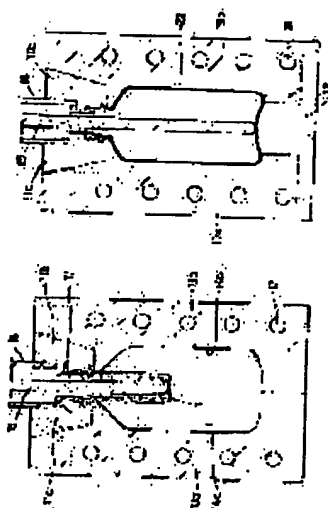
(72)Inventor : NOHARA SHIGEZO
HIRATA SHUNSAKU

(54) MANUFACTURE OF ORIENTED POLYESTER CONTAINER WITH RESISTANCE TO HEAT SHRINKAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a container excellent in heat resistance by a method wherein a multi-layer perform made of polyester and gas barrier resin is biaxially orientedly blow-molded and heat-treated in a primary mold and further orientedly blow-molded and treated by cooling in secondary mold.

CONSTITUTION: A perform 1 consisting of five layers of PET/AD/EVOH/AD/ PET, in which PET represents polyester, EVOH represents gas barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer and AD represents adhesive for bonding PET and EVOH, is pre-heated at 85W110° C and, after that, biaxially orientedly blow-molded in a primary blow mold 13 heated at 115W230° C. At the same time, said blow-molded body is heat-treated. Next, the resultant body is transferred in a secondary blow mold 19, the temperature of which is set in the range of 5W30° C, so as to be orientedly blown and the obtained blow-molded body is cooled in order to make a laminated PET container, which is excellent in heat resistance and heat shrinkage resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭61-268426

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月27日

B 29 C 49/16

7365-4F

// B 29 K 49/22

7365-4F

B 29 L 67:00

B 29 L 9:00

22:00

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 耐熱収縮性延伸ポリエステル容器の製法

⑰ 特 願 昭60-108381

⑱ 出 願 昭60(1985)5月22日

⑲ 発 明 者 野 原 繁 三

横浜市保土ヶ谷区鎌谷町347-75

⑲ 発 明 者 平 田 俊 策

横浜市戸塚区中野町1113-16

⑳ 出 願 人 東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱収縮性延伸ポリエステル容器の製法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレンテラフタレート単位を主体とするポリエステルから成る少なくとも1個の層と、ガスバリアー性樹脂から成る少なくとも1個の層と、必要により接着剤層を含む多層プリフォームを、85乃至110℃のポリエステル延伸温度に予熱し、

予熱された多層プリフォームを、115℃乃至230℃の温度範囲に維持された第1次ブロー金型内において、二軸延伸ブロー成形を行うと共に、ブロー成形体の熱処理を行い、

第1次ブロー金型から取出された熱処理ブロー成形体を、5℃乃至80℃の温度範囲に維持された第2次ブロー金型内において、延伸ブローすると共に、ブロー成形体の冷却を行い、

形成される容器を第2次金型外に取出すことを特徴とする耐熱収縮性延伸ポリエステル容器の製

法。

(2) 第1次ブロー金型が第2次金型の80〜110%の容積比であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐熱収縮性延伸ポリエステル容器の製法。

3. 発明の効果を説明

産業上の利用分野

本発明は、耐熱性多層延伸ポリエステル容器の製造法に関するもので、より詳細には、ポリエチレンテラフタレート等の熱可塑性ポリエステルからなる層とガスバリアー性樹脂からなる層とを含む多層の耐熱性、耐熱収縮性に優れた延伸ポリエステル容器の製造方法に関する。

従来の技術及び発明の技術的課題

ポリエチレンテラフタレート(PET)から成る延伸ボトルは、透明性、耐衝撃性(耐落下強度)、軽量性、衛生性、酸素・炭酸ガス等の透過のガスバリアー性及び耐圧性等に優れており、醤油、ソース、ドレッシング、食用油、ビール、コーラ、サイダー等の炭酸飲料、果汁飲料、ミネラルウ

ーター、シャンプー、洗剤、化粧品、ワイン、カラシ、エアゾール製品等の包装容器として広く使用されている。

しかし延伸ポリエステルボトルもプラスチック製なるが故にガラスびん、金属缶等の完全に密封されたものにおいてはガスの透過性はゼロに等しいとみてよいのに対し延伸ポリエステルは酸素、炭酸ガスなどに対し僅かではあるが透過性を有しており、かん、ガラスびんより食品の充気保存性に劣り、炭酸ガス入り飲料においては炭酸ガスの損失を生じ、ビール、コーラ、サイダーなどにおいては明瞭な保存期間の制限をもっており、また果汁入り飲料においては外部よりの酸素の透過の故にこれも亦保存期間の制限を受ける。

また、延伸ポリエステルは、透明性、ガスバリアー性と共にガス入り飲料に対する耐圧性において、他のプラスチック製ボトルに較べて著しく優れているが、延伸成形温度が比較的低温(80~110℃)であり、かつ非延伸部分乃至低延伸部分があるために耐熱性がないので、ホッ

-3-

ロー金型温度を高温に保持し、延伸ブローされたポリエステルボトル壁がブロー金型に接触して熱処理されるため熱処理した後のポリエステルは高温になっているので、直ちに金型から取り出しても正常なボトル形状を保持し得ないのである。即ち、従来の方法で熱処理されたポリエステルボトルを製造する場合ブロー金型を85~120℃に維持しながら延伸ブローすることになるので、延伸ブロー成形後の成形品の品温が高温になっているため、その状態でブロー金型から取り出しても収縮が大きく形状を保持し得ないのである。

従って、正常形状のボトルを成形するためには、高温に加熱されたブロー金型が成形品取り出し可能な温度、例えば60℃以下の温度になるようにしなければならないのである。

このため、ブロー金型を85~210℃の温度に維持しながら延伸温度に加熱されたプリフォーム(予備成形品)を延伸ブロー成形した後、成形品の取り出しに際してブロー成形後ブロー用圧縮

-5-

トパックする場合、充填温度は65℃以下でないとうまく使えず、その形状保持性がなくなるといふ欠点がある。

この欠点を除去するため、既に提案されているものとして、ポリエステルボトルの非延伸部分(例えば口頸部)と延伸部分(例えば胴部)の熱処理(ヒートセット)を行なう方法がある。この場合、延伸部分の熱処理は延伸ブロー工程で行なうが、非延伸部分の熱処理は延伸ブロー工程とは別個に行なうので普通である。

先ず、従来の単層PETボトルは、適度のガスバリアー性を有するが、現時点での技術水準からみてかつ経費性を考慮に入れると内容物の種類、流通形態により未だ充分に満足し得るものではない。ポリエステルのガスバリアー性を改善するために多層化する方法が提案されているが、未だ実用に供されておらず、況んやガスバリアー性に優れかつ耐熱性、耐変形性の改善されたものは提案されていない。

次に、延伸ブロー工程で熱処理を行なう場合、

-4-

空気を低温空気に冷却空気(例えば-40~-20℃の温度)で置き換えるか、金型内に冷却水を通してブロー金型を冷却することによって成形品の冷却を行ない、成形品の品温をブロー金型より取り出し可能な温度にまで冷却して取り出すことによって所定の熱処理されたポリエステルボトルが得られる。

しかしながら、前述の熱処理方法では、熱処理と内部冷却とが同一のブロー金型内で行なわれるため、それぞれの必要処理時間を有しているため、一つの金型内で延伸ブローを長時間行なわなければならない。通常のポリエステルの延伸ブロー成形に較べて2~4倍の成形時間を要するため、生産効率が著しく低下し、製造コストが高くなるのである。さらに、熱処理温度を高くすると、成形品を金型から取り出し可能な温度まで冷却する時間が長くなるので、自然熱処理温度を低くする傾向があり、耐熱性、耐熱収縮性の低いボトルしか得られないことになる。

-6-

発明の目的

本発明の目的は、ガスバリアー性、耐熱性に優れ、熱変形性の少ない多層延伸容器を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は、ポリエステル樹脂の延伸ブロー成形において、一つのブロー金型内で熱処理及び冷却という相対する処理方法を解決することにある。

発明の構成及び作用効果

本発明によれば、熱可塑性ポリエステルからなる少なくとも一個の層と、ガスバリアー性樹脂からなる少なくとも一個の層と必要に応じて接着剤層とを含む多層プリソン（プリフォーム）をブロー金型内で延伸ブロー成形及び耐熱処理（ヒートセット）を行って多層容器を製造する方法によるもので、熱処理と冷却とを分離して、加熱されたブロー金型と冷却金型とを用いて耐熱処理と冷却とを別個に行うこと、すなわち、ポリエステルの延伸ブロー成形品（第1次成形品）を85〜230℃の所望の熱処理温度に加熱されている第

-7-

用いられる。この他の樹脂として、塩化ビニリゲン樹脂、高ニトリル樹脂、ヤシレン基含有ポリアミド樹脂、ハイバリアー性ポリエステル等が使用できる。

必ずしも必要でないが、ポリエステル層とガスバリアー性樹脂層との接着性を増強させるために、それ自体公知の任意の接着剤を用いることができる。ポリエステル系接着剤、ポリエステル-エーテル系接着剤、エポキシ系熱可塑性樹脂、炭素性熱可塑性樹脂等がこの目的に使用される。

次に、熱可塑性ポリエステル層とガスバリアー性樹脂層とを含む多層プリソンを製造する方法として、一つにはガスバリアー性樹脂を内層・外層或いは内外層にポリエステル樹脂を夫々使用し必要な場合両樹脂層の間に接着剤層を介在させ共押出法によりパイプを形成し、該多層パイプを適当な長さで切断し、このパイプの一端を融着閉塞し底部を形成すると共に他端の上部に開口部及び外周に嵌合部或いは嵌合部を有する口頸部を形成し多層プリフォームとする。

-9-

1次ブロー金型内で熱処理を行い、次いで第1次成形品をポリエステルのガラス転移点以下、好ましくは5〜30℃の温度に調整されている第2次金型内で冷却を行なうことによつて、それぞれの熱処理効果と冷却効果とを効率よく発揮させ、耐熱性、耐熱収縮性の優れたポリエステル樹脂の生産性を向上させるものである。

本発明において、熱可塑性ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートや、エチレンテレフタレート単位を主体とし、他にそれ自体公知の改質用エステル単位の少量を含むポリエステル等が本発明の目的に使用される。このポリエステルもフィルムを形成し得るに足る分子量を有していればよい。

また、ガスバリアー性樹脂としてはエチレンと酢酸ビニル等のビニルエステルとの共重合体をケン化して得られる共重合体を使用され、成形作業性とバリアー性とを考慮すると、エチレン含有量が15乃至50モル％、特に25乃至45モル％のもので、ケン化度が85％以上のものが有利に

-8-

また二台以上の射出機を備えた共射出成形機及び共射出金型を用いて内外層をポリエステル樹脂とし内外層を覆われるように中間に二層乃至それ以上のバリアー性樹脂を挿入し射出用プリフォーム金型の底部に応じ底部及び開口部を有する多層プリフォームを得ることが出来る。

また3台以上の射出機を備えた多段射出機によりまず第1次内層プリフォームを形成次で第2次金型に移し中間層を射出しさらに第3次金型で外層を射出するように逐次に多段金型を移して多層プリフォームを得ることも出来る。

斯くして得られたプリフォームに耐熱性を与えるためプリフォームの段階で嵌合部、嵌合部、支持リング等を有する口頸部を熱処理により結晶化し白化せしめる場合があり、一方後述の2軸延伸ブローを完了したものをボトル成形完了後、未延伸部分の口頸部を結晶化し、白化する場合もある。

準備された多層プリフォーム射出機のプリフォームに与えた熱即ち余熱を利用しその温度範囲が

-10-

特開昭61-268426 (4)

85~110℃に調整するかコーン・ポリソックに
あつては再加熱し同じく85~110℃の温度範
囲に予熱し第1次ブロー金型で2軸延伸するに
あつて第1次ブローは85~230℃、好ましくは
115~210℃の加熱金型とし延伸ブローされ
た多層プリフォームの隔壁のPETが金型内面で接
触と同時に熱処理（ヒートセット）が開始される。
所定の時間後同金型内での延伸ブローを解除する
と多層容器は熱のため若干の収縮変形をする。該
変形予備成形品を熱可塑性ポリエステル製のガ
ラス転写点以下、好ましくは5~30℃の温度に冷
却された第2次ブロー金型即ち冷却金型に移送し、
該第2次ブロー金型内で再びブロー成形する。第
2次ブロー成形された容器は熱収縮変形を生じる
温度以下で冷却固化した状態となつており容器を
金型から取出しても最早形くずれを生じなくなる。

多層ポリソックの二軸延伸ブロー成形において、
第1次ブロー工程で熱処理を行ない、第2次ブ
ロー工程で冷却を行ない、熱処理と冷却を分離す
ることによってヒートセット効果、生産効率の向上

-11-

のブロー時間は5~20秒であるので、このブ
ロー時間内での該金型への接触時間では、ブロー成
形が終了して該金型から取り出されれば、プリフ
ォームから成形された第1次成形品の品温はかま
り高温の状態であるため収縮を生じる。その収縮
量は該金型の温度、ブロー時間、延伸倍率等によ
つて異なる。即ち、該金型の温度が高く、ブロー
時間が長くなる程その収縮量が小さくなるが、5
~20秒程度の有限時間でブロー成形する限り、
該金型から取り出された後、第1次成形品は必
ず収縮を生じる。

そこで、本発明者等は、第1次ブロー金型と第
2次ブロー金型とを用いて延伸ブロー工程にかけ
る熱処理と冷却とを別々に行なうこと、さらに、
第1次ブロー金型キャビティを第2次ブロー金型
キャビティの80~110%の容積比に設定した
ヒートセット用第1次ブロー金型を準備し、該金
型内でプレブロー（延伸ブロー）を行なつて得ら
れた第1次成形品を第2次ブロー金型内でさらに
ブローしつつ冷却して成形すれば、生産効率もよ

-13-

が図められる。

このように成形された第2次成形品である延伸
ポリエステル容器は、その熱的性質を極限まで小
さくすることによって耐熱性、耐熱収縮が改善さ
れるのである。

2軸延伸ブロー時の容器の熱処理（ヒートセッ
ト）としてブロー器を1度しか設けずその金型を
加熱金型としプリフォームを2軸延伸し加熱され
た容器を同金型より取り出すに先立ち容器の内部
より冷却空気等で容器壁を冷却し変形が生じない
温度になつて金型より取出す方法もあるが、新
方法による時は1つの金型内で容器のヒートセッ
トと冷却とを併せ行う必要上成形能率の上からみ
て不合理である。

即ち、プリフォームをポリエステル製の延伸通
気管に通過して前記第1次ブロー金型内で延伸ブ
ローを行ない、第1次成形品の壁が所望温度に加
熱されている第1次ブロー金型キャビティに接触
して該金型への接触時間の経過と共にヒートセッ
トの効果が進行するが、生産性の面からみて通常、

-12-

く、かつ、最終成形品（第2次成形品）の耐熱性、
耐熱収縮性も改善されることを見出し本発明に達
したのである。

発明の実施の形態

次に、図面に沿つて本発明による熱可塑性ポ
リエステル製の製造法について説明する。

第1図は、共射出成形又は共射出成形により成
形された多層プリフォームであり、プリフォーム
1は口頸部2、ネジ部3、サポートリング（ネ
ジリング）4、長筒部5及び底部6から成ってい
る。

第2図は、多層プリフォームの断面図を示し、
熱可塑性ポリエステルから成る内層7及び外層8、
エチレン-ビニルアルコール共重合体等のガスバ
リア性樹脂から成る中間層9並びにこれらの各
層間に介在する接着剤層10a、10bから成つ
ている。

第1図に示されているプリフォームを熱風加熱、
赤外線加熱、高周波加熱等を延伸適性温度まで加
熱処理する。この場合温度範囲は85~120℃、

-14-

好ましくは90~110℃である。

次に、第3図及び第4図を用いて第1次延伸プロセス（熱処理工程）について説明する。

プリフォーム1の口部部は、リップキャピティ11a, 11bで保持され、プリフォーム1の他の部分は所定の熱処理温度に加熱するためヒーター12が内蔵された第1次プロー金型13a, 13bのキャピティ14a, 14b内に配置されると共に、該プリフォーム1の口部より延伸棒15を挿入したマンデル16が挿入される。この延伸棒16は垂直方向に移動可能であり、かつ延伸棒15とマンデル16との間にプロー用の流体通路17が設けられている。

本発明において、第1次プロー金型13a, 13bは85~210℃の所定の熱処理温度に加熱されており、この金型内に延伸棒15に調湿されたプリフォーム1をセットして延伸棒15の先端をプリフォーム1の底部内側に当てがいながら軸方向に延伸すると共に、流体通路17を経てプリフォーム内に圧縮空気を吹き込んで周方向に膨張

-15-

も吸収しなく、耐熱性、耐熱収縮性を備えかつ透明性、ガスバリアー性の優れた多層シートが得られるのである。

発明の用途

本発明による容器は、80℃以上の高温度での熱間充填（ホットパック）品でかつジュラフライフを延長させたい果汁類、ラガービヤの如き炭酸ガス入りでかつ熱処理（パステライズ）を要する内容物で耐圧性、耐熱性を要求されるものの包装容器として特に有用である。

実施例

本発明を次の実施例で説明する。

実施例1.

共押出し法によりポリエチレンテレフタレート（PET）、エチレン30モル％、ビニルアルコール70モルのエチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）を用い、接着剤（AD）として6ナイロンと55ナイロンの共重合体（6-5ナイロン22モル％、8ナイロン78モル％の共重合体）で多層パイプを構成し、ボトム・ネックを形成し重量

-17-

延伸して第1次成形品18を成形する。

この第1次成形品18を直ちに第5図に示す第2次プロー金型19a, 19bのキャピティ20a, 20b内に配置する。第2次プロー金型19a, 19bは、冷却水通路21が設けられており、ポリエステルのガラス転移点以下の温度、特に5~30℃の温度に風調されている。また下端には底部形成金型22が配置されている。

第2次プロー金型19a, 19b内に配置された第1次成形品18を再度延伸棒15により軸方向に延伸すると共にプローにより周方向に膨張延伸して、最終成形品である多層延伸ボトル23を成形する。

本発明に用いるガスバリアー性樹脂としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ハイニトリル系樹脂、ポリアイン系樹脂、ポリアミド、高ガスバリアー性ポリエステル等が好適に使用し得る。

このようにして得られた最終成形品は、例えば80℃以上の高温度の熱間充填に対しても熱変形

-16-

598の多層プリフォームを得た。

パイプ成形時の層の厚さ比率は、

$$\text{PET (外層)} / \text{AD/EVOH/AD/PET (内層)} \\ = 10 / 0.2 / 1 / 0.2 / 5$$

ただし、ADは接着剤層を意味する。

であった。

該多層プリフォームを100℃に予備加熱後145℃に加熱された内容積1580cc第1次プロー金型内で2軸延伸プローすると同時に12秒間ヒートセットしプローを解除し次で予備プローされたプリフォームを20℃に冷却された内容積1500ccの第2次プロー型に移し再度9秒間延伸プローすることにより内容積1500ccのボトルを得た。

ガス透過性

本発明品ボトルの酸素透過率 QO_2 は $0.400 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ （保存条件ボトル内100g RH、ボトル外80g RH温度22℃）（参考同重量・同容積・同条件の単層PETボトルの QO_2 は $4.600 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）であった。

-18-

耐熱性

本発明による内容積1500ccのボトルを予め内容積を測定し(V_0 ml)これに85℃の温湯を充填し室温まで放冷して再び該ボトルの内容積を測定した(V_1 ml)

ボトルの熱収縮率 $\delta = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100$ で表わすと δ は-0.3%であった。

又形状的にも変形は認められなかった。

実施例2

主射出機に固有粘度0.75のポリエチレンテレフタレート(PET)を供給し、副射出機にビニルアルコール70モル%のエチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)を供給し、多層プリフォームを共射出成形するに当り最初に主射出機より約60 kg/cm^2 の圧力で一次射出を1.3秒行いその後0.1秒間該PETの射出を止めたのち該PETの射出開始より1.4秒遅れてPETの一次射出圧力よりも高い圧力(約100 kg/cm^2)で副射出機より溶融されたEVOHを0.8秒間で所定量を射出し、さらにEVOHの射出の終了から0.08秒遅らせて主押出

-19-

機より一次射出圧力よりも低い圧力(約30 kg/cm^2)でPETを射出して内厚5mmの2層3層の多層プリフォームを成形した。重量約59g EVOHは重量で3.6%の含有量であった。

該多層プリフォーム実施例1と同じ条件で内容積1500ccのボトルを得た。

ガス透過性

本発明によるボトルの酸素透過度 QO_2 は $1.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (保存条件ボトル内100%RH、ボトル外60%RH、温度22℃)

(参考同容量、同重量、同条件の単層PETの QO_2 は $4.4\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)であった。

耐熱性

本発明による内容積1500ccのボトルを予め内容積を測定し(V_0 ml)これに85℃の温湯を充填し室温まで放冷して再び該ボトルの内容積を測定した(V_1 ml)

ボトルの収縮率 $\delta = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100$ で表わすと δ は0.3%であった。

又形状的にも変形は認められなかった。

-20-

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いられるプリフォームの断面図、第2図は第1図のプリフォームの蓋部断面図、第3図及び第4図は第1次延伸ブロー(延伸ブロー・熱処理)工程におけるブロー成形前、及び成形後の断面図、第5図は第2次延伸ブロー(延伸ブロー・冷却)工程における最終ブロー成形の断面図である。

引番数字1はプリフォーム(予備成形品)、11a、11bはリブキャピティ、13a、13bは第1次ブロー全型、15は延伸棒、18は第1次成形品、19a、19bは第2次ブロー全型、22は底部形成全型、23はボトルを示す。

特許出願人 東洋製罐株式会社

代理人 弁理士 鈴木 郁 男

